

Н. С. Клименко, М. А. Гуменная, А. В. Шевчук, В. В. Бойчук,
С. В. Снегир, В. А. Покровский, член-корреспондент НАН Украины
В. В. Шевченко

**Исследование смеси олигомерных силсесквиоксанов
методами гелепроникающей хроматографии
и матричной лазерно-активированной
десорбционно/ионизационной
масс-спектрометрии**

The mixture of oligosilsesquioxanes with tertiary amine and primary and secondary hydroxylic groups in the organic part of a molecule is investigated by gel penetrating chromatography (GPC) and matrix-assisted laser desorption/ionization time-of-flight mass spectrometry (MALDI ToF MS). These compounds are characterized by a polymodal molar mass distribution, as shown by GPC measurements. Due to a large number of polar hydroxylic groups, a very stable H-bond network is formed at room temperature. This network cannot be completely disrupted by dissolving in N,N-dimethylformamide as well as by the addition of LiCl and Cu(OAc)₂ in the solution. This is a reason for a molar mass displacement to the side of higher values by GPC data. There is an essential discrepancy between GPC and MALDI ToF MS data.

Реализация в органо-неорганических композитах связывания на наноуровне обеих составляющих придает им принципиально новый комплекс свойств [1]. Как одно из направлений создания наноструктурированных материалов по технологии “снизу-вверх” актуальным является получение наночастиц, способных ковалентно связываться с полимерной матрицей при химическом формовании композита. В этом аспекте большой интерес представляют полиэдральные олигомерные силсесквиоксаны (POSS) общей формулы $(\text{RSiO}_{1,5})_n$ (T_n), где R — органический радикал, несущий реакционноспособную группу; $n = 6, 8, 10, \dots$ [2]. Среди последних наибольшее внимание уделяется реакционноспособным октаэдральным POSS ($n = 8$), с применением которых получены наноструктурированные композиты с новым комплексом свойств [2, 3]. Однако трудности синтеза исходных октаэдральных POSS и высокая их стоимость существенно ограничивают реализацию уникальных возможностей этого типа соединений.

Одним из альтернативных путей является использование в качестве наноструктурирующих агентов смеси реакционноспособных олигосилсесквиоксанов (MOSS), имеющих в своем составе и полиэдральные олигомерные силсесквиоксанные структуры. Эти соединения получают реакцией гидролиз-конденсации органотриалкоксисиланов, содержащих различные концевые группы, например феноксидные [4, 5], эпоксидные [6–8], акрилатные [8, 9], а также третичные аминные в сочетании с первичными и вторичными гидроксильными [10] группами. В частности, последние MOSS перспективны для дальнейшей функционализации, в том числе и получения органо-неорганических нанокompозитов золь-гель методом [11].

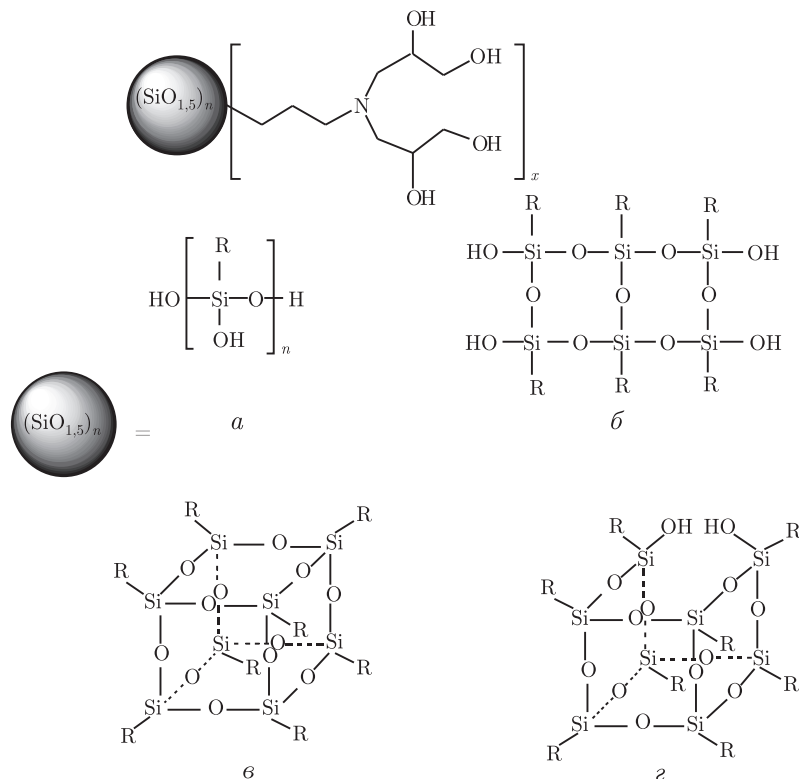
MOSS в зависимости от способа получения представляют собой смесь линейных, разветвленных и лестничных $[T_n(\text{OH})_x]$, а также полиэдральных [полностью T_n или частично $T_n(\text{OH})_x$ конденсированных] структур при различном их соотношении. Известно [10], что эффективным способом идентификации силсесквиоксанных структур является матрично-активированная лазерная десорбционно/ионизационная время-пролетная масс-спектрометрия (MALDI ToF MS). В этой связи представляет интерес сравнение данных этого метода с таковыми, полученными методом гелепроникающей хроматографии (GPC), обычно используемой для определения молекулярной массы (ММ) и молекулярно-массового распределения (ММД) высокомолекулярных соединений. Анализ имеющихся в литературе ограниченных данных показывает, что даже при унимодальном ММД (по данным GPC [4]) образцы MOSS с концевыми феноксидными группами содержат ряд близких по молекулярной массе T_n и $T_n(\text{OH})_x$ структур (данные MALDI ToF MS [5]). Эта же закономерность соблюдается и для каждого из пиков хроматограммы MOSS в случае полимодального ММД с концевыми эпоксидными и акрилатными группами [6–9]. Очевидно также, что на характере соответствия указанных методов исследования может сказаться и химическая природа концевых функциональных групп, однако эта особенность до настоящего времени не рассматривалась.

MOSS, в силу разветвленности своего органического обрамления и множественности реакционноспособных концевых групп, близки по своей молекулярной архитектуре к гиперразветвленным полимерам [12]. Как было установлено для гиперразветвленных полиэфирполиолов, склонность концевых групп к сильным межмолекулярным взаимодействиям может существенным образом сказаться на данных GPC [13]. Очевидно, аналогичное поведение может быть присуще и способным к интенсивным межмолекулярным взаимодействиям упомянутых MOSS с концевыми гидроксильными и третичными аминными группами. В настоящем сообщении приведены особенности данных исследования указанного типа MOSS методами GPC и MALDI ToF MS.

Экспериментальная часть. Синтез MOSS, содержащих гидроксильные и третичные аминные группы, осуществляли в соответствии с методикой работы [11]. Молекулярно-массовые характеристики синтезированных соединений определяли с помощью гелепроникающего хроматографа Waters системы Breeze 1515. Для исследования использовались колонки Waters Styragel. Концентрация растворов образцов в диметилформамиде (DMFA), в растворе 0,7% LiCl в DMFA, а также 0,2% $\text{Cu}(\text{OAc})_2$ составляла $2,5 \cdot 10^{-3}$ г, элюент — DMFA. ИК-спектры снимали на спектрометре “Specord M80”.

Масс-спектрометрические исследования проводились на масс-спектрометре AUTO-FLEX®IILRF20, (“Bruker Daltonics”), оборудованном азотным лазером ($\lambda = 337$ нм), с использованием MALDI ToF MS. В работе был использован линейный режим разделения по массам для положительных ионов, так как этот режим наиболее чувствителен к слабым ионным токам и позволяет регистрировать компоненты с низким содержанием их в смеси. Для уменьшения статистической погрешности определения молекулярной массы проводилось накопление сигналов, полученных путем облучения мишени в 50-ти различных точках. В качестве матрицы использовали 2,5-дигидроксибензойную кислоту (“Aldrich”, 99%) и синапиновую кислоту (“Fluka”, > 99%). Образцы для исследований получали из метанольного раствора смешиванием матрицы (20 мг/мл) и MOSS (10 мг/мл) в объемном соотношении 10 : 1.

Результаты и их обсуждение. Строение соединений MOSS схематически может быть представлено следующим образом:



Данные соединения характеризуются наличием гидрофобного силсесквиоксанового ядра и органической составляющей, содержащей третичный атом азота и концевые гидроксильные группы в соотношении $\text{Si} : \text{N} : \text{OH} = 1 : 1 : \sim 4$, при этом количество гидроксильных групп в среднем составляет более 50 [10]. Силсесквиоксановое ядро содержит линейные (*a*), разветвленные, лестничные (*b*) и полиэдральные структуры (*v* и *z*), в качестве примера приведены октаэдральные соответственно полностью и неполностью конденсированные структуры.

Использование для анализа состава полученной смеси MALDI ToF MS дает возможность установить молекулярную массу и степень полимеризации силсесквиоксановых олигомеров. Проведенными исследованиями получены масс-спектры MOSS в интервале молекулярной массы от 650 до 3500, с достаточной степенью вероятности соответствующие структурам со значениями $n = 3-13$. Нижний предел уверенно регистрируемых масс-спектров MOSS ограничивается наличием в масс-спектре многочисленных продуктов фрагментации молекул MOSS и молекул матрицы. Верхний предел ограничен снижением интенсивности и разрешающей способности прибора вследствие лазерно-активированной фрагментации молекул и ионов MOSS, соответствующих значениям $n > 13$. В наших экспериментах интенсивность и разрешающая способность полученных масс-спектров были достаточны для однозначного определения степени внутримолекулярной конденсации и для детализации структуры зарегистрированных ионов в интервале молекулярной массы от 1400 до 2400 ($n = 6-9$). Полученные в этом диапазоне масс-спектры приведены на рис. 1.

Обработкой данных спектров установлено, что в смеси присутствуют соединения со степенями конденсации 6–9, обладающие различной структурой, а именно, разветвленной: $\text{T}_6(\text{OH})_6$, $\text{T}_6(\text{OH})_8$, $\text{T}_6(\text{OH})_6 - 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{T}_7(\text{OH})_5$, $\text{T}_8(\text{OH})_6$, $\text{T}_7(\text{OH})_9 - 9\text{H}_2\text{O}$, $\text{T}_7(\text{OH})_7 - 7\text{H}_2\text{O}$, $\text{T}_7(\text{OH})_5 - 5\text{H}_2\text{O}$, $\text{T}_8(\text{OH})_8$, $\text{T}_8(\text{OH})_6 - 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{T}_9(\text{OH})_5$, $\text{T}_9(\text{OH})_7$,

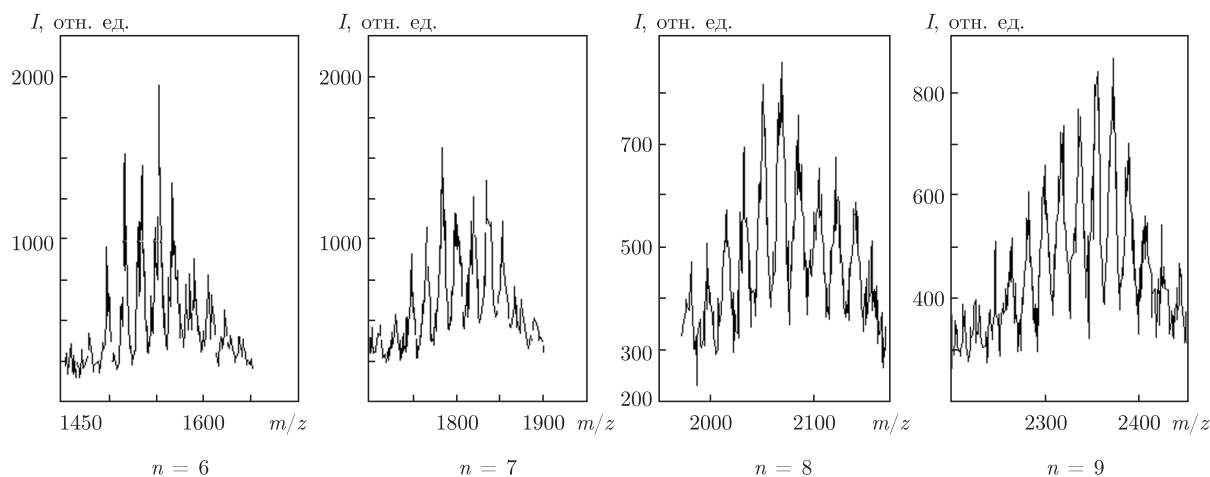


Рис. 1. Масс-спектры положительных ионов MOSS в линейном режиме разделения по массам в интервале m/z 1400–2400

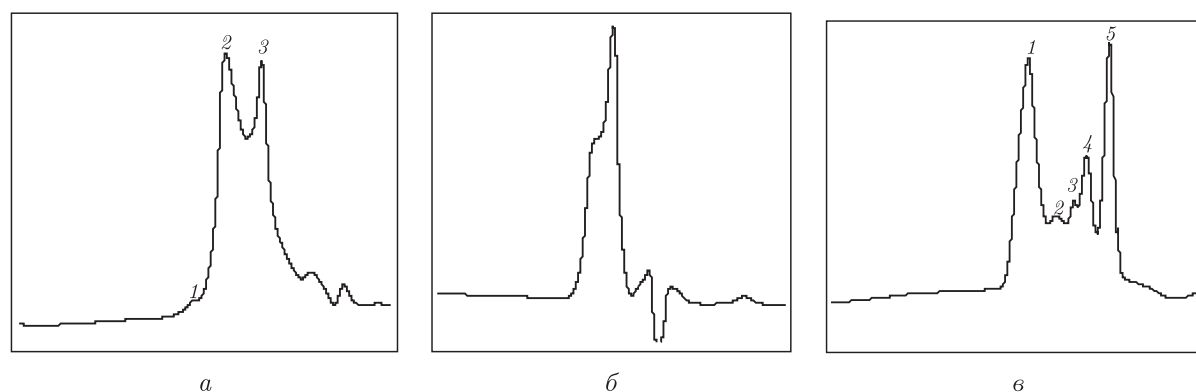


Рис. 2. GPC хроматограммы MOSS в DMFA (а), LiCl/DMFA (б), Cu(OAc)₂/DMFA (в)

$T_9(OH)_7 - 7H_2O$, $T_9(OH)_5 - 5H_2O$; лестничной (4 силанольные группы в молекуле): $T_6(OH)_4$, $T_6(OH)_4 - 4H_2O$, $T_8(OH)_4$, $T_8(OH)_4 - 4H_2O$; неполностью конденсированной полиэдральной (количество силанольных групп в молекуле олигомера 1–3): $T_6(OH)_2 - 2H_2O$, $T_6(OH)_2$, $T_7(OH)_3 - 3H_2O$, $T_7(OH)_3$, $T_8(OH)_2 - 2H_2O$, $T_8(OH)_2$, $T_9(OH)_3 - 3H_2O$, $T_9(OH)_3$ и структурой полностью конденсированных полиэдральных соединений T_6 и T_8 . Отметим, что полученные нами данные масс-спектрометрических измерений для синтезированных MOSS находятся в соответствии с таковыми, приведенными в работе [10].

Спектр GPC синтезированного MOSS при использовании в качестве элюента DMFA характеризуется полимодальным MMD (рис. 2, а). Исходя из того, что молекулярная масса линейного и разветвленного элементарных звеньев MOSS $[RSiO_2H]$, где $R = CH_2CH_2CH_2N(CH_2CH(OH)CH_2OH)_2$ равна 267,4 г/моль, а полиэдральных структур $[RSiO_{3/2}]$, где $R = CH_2CH_2CH_2N(CH_2CH(OH)CH_2OH)_2$ — 258,35 г/моль, можно теоретически рассчитать, какие соединения соответствуют тому или иному пику, по данным GPC. Так, присутствие на хроматограмме пика с наиболее низкой молекулярной массой свидетельствует о наличии в смеси олигомеров с $n = 14$, более высокомолекулярные пики указывают на возможность существования соединений с $n = 43$ и $n = 131$.

Таким образом, определенный масс-спектрометрически интервал молекулярной массы MOSS существенно отличается от интервала, определенного методом GPC. Соединения, соответствующие $n = 43$ и $n = 131$, в масс-спектрах не наблюдались. Что же касается олигомеров с $n = 14$, то можно предположить, что обнаруженные в масс-спектрах ионы, соответствующие массам с $n = 3-13$, представляют собой продукты лазерно-активированной фрагментации олигомера с $n = 14$.

Очевидно, наблюдаемая картина связана с проявлением интенсивного межмолекулярного взаимодействия за счет концевых функциональных групп MOSS и, прежде всего, за счет водородных связей [13]. Данное предположение основано на сходстве строения MOSS и гиперразветвленных полиэфир-полиолов в плане наличия множества OH-групп на внешней оболочке молекул. Для последних и было установлено существенное влияние межмолекулярного взаимодействия OH-групп на результаты хроматографических измерений [13]. Образование межмолекулярных комплексов MOSS, устойчивых в DMFA при разбавлении, сдвигает показатели GPC в сторону более высоких молекулярных масс.

Исходя из этого, нами были предприняты попытки нивелирования указанного межмолекулярного взаимодействия. Поскольку разбавление исследуемых растворов в DMFA не сказывалось на характере GPC измерений, был применен подход, основанный на введении в элюируемый раствор DMFA дополнительных соединений, ослабляющих указанное межмолекулярное взаимодействие. По аналогии с [13], в качестве такового использовали LiCl при концентрации 0,7% в DMFA. Известно [13], что LiCl в растворе DMFA образует комплекс между Cl^- и $[\text{Li}(\text{DMFA})_n]^+$, а также OH-группами исследуемого гиперразветвленного полиэфир-полиола, вследствие чего уменьшается межмолекулярное взаимодействие в последнем. Соответственно, пики данных GPC, отвечающие агрегатам MOSS, должны либо исчезать, либо уменьшаться, как это наблюдалось в работе [13].

Данные GPC измерений представлены на рис. 2, б и табл. 1. В отличие от [13], было получено практически унимодальное распределение MOSS, однако с высоким значением степени полимеризации n . Как и в случае чистого DMFA не были обнаружены фракции, проявившиеся в MALDI ToF масс-спектрометрических измерениях. Очевидно, это связано с наличием в MOSS третичных атомов азота и способности солей Li к комплексообразованию. В частности, в литературе имеются данные о различных продуктах комплексообразования органических аминов с LiCl [14].

Таблица 1. Молекулярно-массовые характеристики MOSS

Условия хроматографии	Пик	n	M_n , г/моль	M_w , г/моль	MMD M_w/M_n	Площадь, %
MOSS в DMFA	1	131	34993	36251	1,04	2
	2	43	11667	12667	1,10	55
	3	14	3696	4374	1,20	43
	M_{av}	23	6098	9473	1,60	100
MOSS в DMFA с LiCl	1	107	28810	31575	1,10	100
Си-содержащий комплекс MOSS в DMFA	1	71	18873	19862	1,05	43
	2	31	8373	8610	1,03	11
	3	19	5175	5220	1,01	7
	4	13	3381	3449	1,02	24
	5	7	1751	1784	1,02	24
	M_{av}	16	4368	10903	2,50	100

* M_{av} — усредненное значение молекулярной массы, по данным GPC.

С другой стороны, способность MOSS к комплексообразованию за счет атомов третиного азота открывает возможность применения и других ионов металлов, что может сказаться и на данных GPC образующихся комплексов. Например, при использовании $\text{Cu}(\text{OAc})_2$ вместо LiCl получен существенно иной характер хроматограммы (см. рис. 2, в; табл. 1).

В хроматограмме присутствует 5 пиков различных молекулярных масс, в том числе и более низкомолекулярных, которые охватываются масс-спектрометрическими измерениями. При сопоставлении значений молекулярной массы данного образца MOSS с таковым, снятым в чистом DMFA, видно, что отсутствует наиболее высокомолекулярный пик с $n = 131$, пик с $n = 43$ разделился на 2 пика: с $n = 71$ и $n = 31$, пик с $n = 43$ разделился на 3 пика: с $n = 19$, $n = 13$ и $n = 7$ (см. рис. 2, а). При этом пику с $n = 7$ хроматограммы соответствуют олигосилсесквиоксаны разветвленного строения: $\text{T}_6(\text{OH})_6$, $\text{T}_6(\text{OH})_8$, $\text{T}_6(\text{OH})_6 - 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{T}_7(\text{OH})_5$, $\text{T}_8(\text{OH})_6$, $\text{T}_7(\text{OH})_9 - 9\text{H}_2\text{O}$, $\text{T}_7(\text{OH})_7 - 7\text{H}_2\text{O}$, $\text{T}_7(\text{OH})_5 - 5\text{H}_2\text{O}$; лестничные: $\text{T}_6(\text{OH})_4$, $\text{T}_6(\text{OH})_4 - 4\text{H}_2\text{O}$; неполностью конденсированные: $\text{T}_6(\text{OH})_2 - 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{T}_6(\text{OH})_2$, $\text{T}_7(\text{OH})_3 - 3\text{H}_2\text{O}$, $\text{T}_7(\text{OH})_3$ и полностью конденсированные полиэдральные структуры T_6 , определенные MALDI ToF MS. По этим же данным пик с $n = 13$ хроматограммы охватывает следующие олигосилсесквиоксаны: разветвленного строения: $\text{T}_8(\text{OH})_8$, $\text{T}_8(\text{OH})_6 - 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{T}_9(\text{OH})_5$, $\text{T}_9(\text{OH})_7$, $\text{T}_9(\text{OH})_7 - 7\text{H}_2\text{O}$, $\text{T}_9(\text{OH})_5 - 5\text{H}_2\text{O}$; лестничные: $\text{T}_8(\text{OH})_4$, $\text{T}_8(\text{OH})_4 - 4\text{H}_2\text{O}$; неполностью конденсированные: $\text{T}_8(\text{OH})_2 - 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{T}_8(\text{OH})_2$, $\text{T}_9(\text{OH})_3 - 3\text{H}_2\text{O}$, $\text{T}_9(\text{OH})_3$ и полностью конденсированные полиэдральные структуры T_8 . Следует отметить, что усредненные показатели GPC измерений исходного MOSS и его комплекса с $\text{Cu}(\text{OAc})_2$ разнятся как в плане значений M_n , так и MMD.

Таким образом, наличие большого количества функциональных групп на внешней оболочке MOSS, способных к сильным межмолекулярным взаимодействиям, приводит не только к формированию определенного типа структурной организации данного типа соединений, установленных нами ранее [15], но и существенным образом сказывается на определении их молекулярно-массовых характеристик. Данная особенность, очевидно, является характерной для высокомолекулярных дендритных структур с множеством функциональных групп на внешней оболочке. В этой связи большой интерес для данного типа MOSS представляет введение на внешнюю оболочку заместителей, не способных к интенсивным межмолекулярным взаимодействиям, а также исследование их молекулярно-массовых характеристик и особенностей структурообразования.

1. *Kickelbick G.* Concepts for the incorporating of inorganic building blocks into organic polymers on a nanoscale // *Progr. Polym. Sci.* – 2003. – **28**, No 1. – P. 83–114.
2. *Phillipps S. H., Haddad T. S., Tomczak S. J.* Development in nanoscience: polyhedral oligomeric silsesquioxane (POSS)-polymers // *Curr. Opin. Solid State Mater. Sci.* – 2004. – **8**, No 1. – P. 21–29.
3. *Терещенко Т. А., Шевчук А. В., Шевченко В. В.* Октаэдральные силсесквиоксаны и их применение для синтеза органо-неорганических композитов // *Полімер. журн.* – 2005. – **27**, № 1. – С. 3–12.
4. *Fasce D. P., Williams R. J. J., Mechin F. et al.* Synthesis and Characterization of Polyhedral Silsesquioxanes bearing Bulky Functionalized Substituents // *Macromol.* – 1999. – **32**, No 15. – P. 4757–4763.
5. *Fasce D. P., Williams R. J. J., Erra-Balsells R. et al.* One-step Synthesis of Polyhedral Silsesquioxanes Bearing Bulky Substituents: UV-MALDI-TOF and ESI-TOF Mass Spectrometry Characterization of Reaction Products // *Ibid.* – 2001. – **34**, No 11. – P. 3534–3539.
6. *Williams R. J. J., Erra-Balsells R., Ishikawa Y. et al.* UV-MALDI-TOF and ESI-TOF Mass Spectrometry Characterization of Silsesquioxanes Obtained by the Hydrolytic Condensation of (3-Glycidoxypropyl)-trimethoxysilane in an Epoxidized Solvent // *Macromol. Chem. Phys.* – 2001. – **202**. – P. 2425–2433.
7. *Mauri A. N., Riccardi C. C., Williams R. J. J.* Neat and Silica-Enriched Polysilsesquioxanes in Dispersed Media // *Macromolecul. Symp.* – 2000. – No 151. – P. 331–340.

8. Eisenberg P., Erra-Balsells R., Ishikawa Y. et al. Cagelike Precursors of High-Molar-Mass Silsesquioxanes Formed by the Hydrolytic Condensation of Trialkoxysilanes // *Macromol.* – 2000. – **33**, No 6. – P. 1940. – 1947.
9. Eisenberg P., Erra-Balsells R., Ishikawa Y. et al. Silsesquioxanes Derived from the Bulk Polycondensation of [3 – (Methacryloxy)propyl]trimethoxysilane with Concentrated Formic Acid // *Ibid.* – 2002. – **35**, No 4. – P. 1160–1174.
10. Mori H., Lanzendörfer M. G., Müller A. H. E., Klee J. E. Silsesquioxane-Based Nanoparticles Formed via Hydrolytic Condensation of Organotriethoxysilane Containing Hydroxy Groups // *Ibid.* – 2004. – **37**, No 14. – P. 5228–5238.
11. Терещенко Т. А., Шевчук А. В., Шевченко В. В. и др. Алкоксильные производные полиэдральных олигосилсесквиоксанов, содержащих amino- и гидроксильные группы и гибридные материалы на их основе, полученные золь-гель методом // *Высокомолек. соединения. Сер. А.* – 2006. – **48**, № 12. – С. 2111–2121.
12. Yates C. R., Hayes W. Synthesis and applications of hyperbranched polymers // *Europ. Polym. J.* – 2004. – **40**, No 7. – P. 1257–1281.
13. Zagar E., Zigon M. Molar mass distribution of a commercial aliphatic hyperbranched polyester based on 2,2-bis(methylol)propionic acid // *J. Chromatogr. A.* – 2004. – 1034, No 1–2. – P. 77–83.
14. Greenwood N. N., Earnshaw A. *Chemistry of the Elements. Second Edition.* – Univer. of Leeds, U. K., 1997. – P. 90–99.
15. Гуменная М. А., Шевчук А. В., Бойчук В. В., Клименко Н. С., Шевченко В. В. Влияние химической природы концевых групп на структуру и свойства amino- и гидроксилсодержащих олигомерных силсесквиоксанов // *Доп. НАН України.* – 2007. – № 10. – С. 127–133.

Институт химии высокомолекулярных соединений НАН Украины, Киев
Институт химии поверхности им. А. А. Чуйко НАН Украины, Киев
Институт сорбции и проблем эндоэкологии НАН Украины, Киев

Поступило в редакцию 14.06.2007

УДК 0.83.72:541.64:541.427:541.128

© 2007

Член-корреспондент НАН України Г. О. Ковтун, Р. С. Жила,
 Т. М. Каменєва

Механізм інгібуючої дії фулерену C₆₀ при окисненні бензилового спирту

It is shown that fullerene C₆₀ breaks the chains of oxidation of benzyl alcohols at interaction with alkyl and peroxy radicals. According to kinetic researches, the rate constants k_7 (ROO· + C₆₀) = 2.84 · 10², k_8 (R· + C₆₀) = 1 · 10⁷ l/(mol · s), and the stoichiometric coefficient of chains termination reactions of oxidation $f \approx 2$ at 50 °C.

Молекула нанокластеру C₆₀ в хімічних перетвореннях виступає як електронно-дефіцитний суперполіолефін [1–3]. Тому фулерени C₆₀, C₇₀, C₈₂ та ендофулерен Sc@C₈₂ здатні інгібувати радикально-ланцюгове окиснення органічних (первинних і вторинних спиртів, алкілбензолів, стиrolу, простих ліпідів тощо) та технічних продуктів на їх основі (мастильних матеріалів, рослинних олій, біопалив) в реакціях окиснення за участю носіїв ланцюгів [4–6].